

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-113525

⑬ Int.Cl.⁵

H 01 L 21/31

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月25日

A 6824-5F

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全7頁)

⑮ 発明の名称 薄膜形成方法及び薄膜形成装置及び半導体装置の製造方法

⑯ 特 願 昭63-266187

⑰ 出 願 昭63(1988)10月24日

⑱ 発 明 者 森 田 清 之 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
⑳ 代 理 人 弁理士 星野 恒 司

明 細 書

1. 発明の名称 薄膜形成方法及び薄膜形成装置及び半導体装置の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に有機官能基及び、または有機物を含む薄膜を形成する工程と、前記基板を超臨界ガスまたは液化ガスに接触させて前記薄膜中から有機官能基及び、または有機物を除去する工程を備えてなることを特徴とする薄膜形成方法。

(2) 基板として半導体を用いることを特徴とする請求項(1)記載の薄膜形成方法。

(3) 有機官能基及び、または有機物を含む薄膜を形成する工程として有機シリコン化合物のCVD法を用いることを特徴とする請求項(1)記載の薄膜形成方法。

(4) 有機官能基及び、または有機物を含む薄膜を形成する工程として有機シリコン化合物の回転塗布法を用いることを特徴とする請求項(1)記載の薄膜形成方法。

(5) 有機物を含有する薄膜を形成する工程として有機溶媒に溶解した無機シリコン化合物の回転塗布法を用いることを特徴とする請求項(1)記載の薄膜形成方法。

(6) 有機官能基及び、または有機物を含む薄膜を形成する工程として有機金属化合物または金属ハロゲン化合物のCVD法を用いることを特徴とする請求項(1)記載の薄膜形成方法。

(7) 超臨界ガスまたは液化ガスとして二酸化炭素を用いることを特徴とする請求項(1)記載の薄膜形成方法。

(8) 超臨界ガスまたは液化ガスが抽出助剤を含有することを特徴とする請求項(1)記載の薄膜形成方法。

(9) 有機官能基及び、または有機物を前記薄膜中から除去する工程中もしくは工程終了後に前記基板を加熱することを特徴とする請求項(1)記載の薄膜形成方法。

(10) 基板上に溶液を塗布する機構と、基板を回転させる機構と、基板の温度を制御する機構と、

基板に超臨界ガスまたは液化ガスを接触させる機構を備えることを特徴とする薄膜形成装置。

(11) 半導体基板上に有機溶媒に溶解したシリコン化合物溶液を回転塗布する工程と、前記基板を超臨界ガスまたは液化ガスに接触させて前記薄膜中から有機溶媒及び、または有機官能基を除去する工程と、前記基板に熱処理を加える工程を備えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、基板上に薄膜を形成する方法、薄膜を形成するための装置、及びこれらを用いた半導体装置の製造方法に関するものであり、特に、低温で高品質の無機薄膜を形成するのに好適な方法と装置及び高歩留まり、高信頼性の半導体装置の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

従来、低温で無機薄膜を形成する方法として、回転塗布法や各種のCVD法、スパッタリング法が用いられていた。回転塗布法は、所望の物質を

適当な溶媒中に溶解させた溶液を基板上に滴下する工程と、基板を自転させて溶液を基板上に均一に塗布する工程と、熱処理を加えて溶液中から溶媒を除去する工程からなる方法であり、スピノングラス(SOG)薄膜等の形成に広く用いられている。CVD法は、気相中で物質を反応させ、反応生成物を薄膜として堆積させる方法であり、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜等の絶縁膜やタングステンの選択成長等に用いられている。スパッタリング法は、薄膜として形成したい物質をイオンで削って所望の物質上に付着させて薄膜を形成する方法であり、アルミニウム等の金属薄膜の形成やCVD法で形成できない物質の薄膜形成に用いられている。

(発明が解決しようとする課題)

回転塗布法を用いると、低温で薄膜形成した場合、薄膜中に溶媒が残存する。薄膜中に溶媒が残存すると、薄膜形成以降の工程で問題を生じ、製品の歩留まりや信頼性が低下する。例えば、第10図に示す半導体装置の第2層間絶縁膜201として、

従来の回転塗布法によりシリコン酸化膜を形成すると、第2層間絶縁膜201中に溶媒が残存しているために、第1アルミ配線a(202a)と第1アルミ配線b(202b)の間に漏れ電流が生じる。また、第1アルミ配線a(202a)と第2アルミ配線203の間にも漏れ電流が生じる。このような漏れ電流が発生すると製品は不良となり、製品歩留まりは低下する。また、第2層間絶縁膜201中の残存溶媒濃度が高い場合、第2層間絶縁膜201と接している第1アルミ配線202a、202bや第2アルミ配線203が腐食する。このような配線の腐食は製品の信頼性を低下させる。204はp型半導体基板、205はフィールド酸化膜、206はゲート酸化膜、207はゲート電極、208はn型拡散層、209は第1層間絶縁膜、210はコンタクトホールであり、211はスルーホールである。また、回転塗布法を用いて各種の絶縁膜を形成する場合、有機官能基を含んだ材料を用いる場合がある。これらの材料を用いた場合、低温で薄膜を形成すると、有機官能基が離脱されず膜中に含まれている。この時も、薄膜中に

溶媒が残存する場合と同様に、薄膜形成以後の工程で問題を生じ、製品の信頼性も低下する。よって、高品質の無機薄膜を形成するためには、薄膜中の有機物や有機官能基を除去する必要がある。高温の熱処理を行うと薄膜中の有機物や有機官能基は除去可能であるが、高温の熱処理を行うと膜中にクラックを生じ、製品の歩留まりが著しく低下する。このため、薄膜中の有機物や有機官能基を除去する新たな方法が望まれていた。また、回転塗布法を用いてスピノングラス(SOG)薄膜を形成する場合、従来の方法では膜厚を厚くすることが困難であった。これは、膜厚が厚くなると塗布後の熱処理において膜中にクラックを生じやすくなるためである。熱処理は溶媒の除去と化学結合の形成を同時に行っているため、体積収縮と同時に化学結合の形成をしていることになる。よって、クラックを回避し、厚膜化を達成するためには、溶媒の除去をした後化学結合を形成する方法が必要である。

CVD法やスパッタリング法を用いた時にも、

薄膜中に有機官能基が含まれている場合がある。この場合も回転塗布法の場合と同様に、薄膜中の有機物や有機官能基を除去する必要がある。高温の熱処理を行うと薄膜中の有機物や有機官能基は除去可能であるが、高温の熱処理を行うと薄膜の性質や製造した素子の特性が変化し、製品の歩留まりが著しく低下する。

本発明は、これらの欠点を種々検討した結果、本発明を完成するに至ったものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、基板上に有機官能基及び、または有機物を含む薄膜を形成する工程と、前記基板を超臨界ガスまたは液化ガスに接触させて前記薄膜中から有機官能基及び、または有機物を除去する工程を備えてなることを特徴とする薄膜形成方法と、基板上に溶液を塗布する機構と、基板を回転させる機構と、基板の温度を制御する機構と、基板に超臨界ガスまたは液化ガスを接触させる機構を備えることを特徴とする薄膜形成装置と、半導体基板上に有機物に溶解したシリコン化合物溶液を

回転塗布する工程と、前記基板を超臨界ガスまたは液化ガスに接触させて前記薄膜中から有機物及び、または有機官能基を除去する工程と、前記基板に熱処理を加える工程を備えてなることを特徴とする半導体装置の製造方法を提供するものである。

(作用)

有機物質を超臨界ガスまたは液化ガスに接触させると、有機物質は容易に超臨界ガスまたは液化ガス中に溶解する。ここで、液化ガスとは、圧力-温度の状態図において、飽和蒸気圧線以上の圧力状態にあり、大気圧下、常温ではガス状であるものをいう。超臨界ガスとは、圧力-温度の状態図において、臨界温度以上、かつ臨界圧力以上の状態にあるものをいう。一般に、臨界温度は低く(二酸化炭素:31℃)、熱処理により有機物質や有機官能基を除去するよりもはるかに低温で薄膜内の有機物質や有機官能基を容易に除去することができる。よって、本発明による方法を用いれば、膜中に不要な有機物や有機官能基を含まない高品質の無機薄膜を形成することができ、製品の歩留まりや信頼性を飛躍的に増大することができる。

また、本発明による方法をスピノングラス(SOG)形成時に用いれば、超臨界ガスまたは液化ガスによる薄膜中の溶媒除去を行った後熱処理により化学結合を形成することができるため、クラックの発生を防ぐことができ、薄膜の厚膜化を達成することができる。

また、本発明による装置で薄膜形成や半導体装置の製造を行うと、回転塗布法における溶媒の滴下から溶媒除去後の熱処理まで全ての工程を一つの装置内で処理できるため、高品質の薄膜を迅速に歩留まり高く製造することができる。

(実施例)

本発明の実施例を第1図ないし第9図に基づいて説明する。

実施例1

第1図は、本発明の薄膜形成方法を用いた製造工程の部分拡大断面図である。同図において、テトラエトキシシラン($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$:TEOS)の熱

分解反応により、半導体基板1上にシリコン酸化物の薄膜2を形成する。形成された薄膜2中には、残存のエトキシ基や、エトキシ基の分解により生じた各種のカルボキシル基が含まれている。半導体基板1をベッセル3内に設置し、基板温度制御装置4によって温度を50~100℃に制御する。次に、超臨界状態の二酸化炭素ガス5を半導体基板1と接触させる。二酸化炭素の圧力及び温度は、それぞれ75~100気圧、50~100℃が適当である。薄膜2中のエトキシ基やカルボキシル基は、超臨界状態の二酸化炭素ガス5に溶解し、薄膜2中から脱離される。このようにして形成した薄膜を用いると、非常に信頼性の高い半導体装置を製造することができる。

本実施例においては、薄膜2を形成する方法としてTEOSの熱分解反応を用いたが、他の有機シリコン化合物のCVD法や回転塗布法を用いてもよく、有機金属化合物、金属ハロゲン化合物のCVD法を用いてもよい。超臨界ガスとしては二酸化炭素を用いたが、薄膜2中に含まれる有機官

縮基の種類によって他のガスを用いてもよい。有機官能基が除去しにくい時は、超臨界ガス中に抽出助剤を含有させると効果的な場合がある。

実施例2

第2図は回転塗布法を示す図、第3図は本発明の製造方法の部分拡大断面図である。第2図において、スピコンタ10を用いて半導体基板11上に有機溶剤に溶解したシラノール化合物溶液12を回転塗布し、半導体基板11上に薄膜を形成する。第3図において、半導体基板11をベッセル13内に設置し、基板温度制御装置14によって温度を50～100℃に制御する。次に、超臨界状態の二酸化炭素ガス15を半導体基板11と接触させる。二酸化炭素の圧力及び温度は、それぞれ75～100気圧、50～100℃が適当である。半導体基板11上の薄膜16内の有機溶剤は、超臨界状態の二酸化炭素ガス15中に溶解し、薄膜16内から除去される。次に、基板温度制御装置14によって半導体基板11の温度を450℃まで段階的に上昇させる。熱処理条件は、用いた有機溶剤及び形成する膜の膜厚によって最

間絶縁膜106を堆積し、コンタクトホール107を設け、第1アルミ配線108を形成する。次に、実施例2と同様の方法で、p型半導体基板101上にシラノール化合物溶液を回転塗布する。第6図において、p型半導体基板101をベッセル120内に設置し、基板温度制御装置121によって温度を50～100℃に制御する。次に、超臨界状態の二酸化炭素ガス122をp型半導体基板101と接触させる。二酸化炭素の圧力及び温度は、それぞれ75～100気圧、50～100℃が適当である。p型半導体基板101上のシラノール化合物溶液中の有機溶剤は、超臨界二酸化炭素ガス122中に溶解し、シラノール化合物溶液中から除去される。次に、基板温度制御装置121によって半導体基板101の温度を450℃まで段階的に上昇させる。最適な熱処理条件は、用いたシラノール化合物溶液の組成、濃度、塗布厚によって異なるが、一般的には第4図のような時間-温度曲線が適当と考えられる。熱処理後のp型半導体基板101の部分拡大断面図を第7図に示す。熱処理によりシラノール化合物は化学結合を形成

したものとなるが、一般に第4図のような時間-温度曲線が適当と考えられる。この熱処理によりシラノール化合物の化学結合が形成され、薄膜16はシリコン酸化膜となる。このようにして形成した薄膜を用いると、非常に信頼性の高い半導体装置を製造することができる。

また、本発明による方法を用いると、形成するシリコン酸化膜厚が厚くてもクラックを生じにくいので、シリコン酸化膜を厚く形成することが可能になる。このように、回転塗布法によってシリコン酸化膜を厚く形成することができると、金属多層配線を用いた半導体装置を簡単な製造方法で歩留まり高く製造することができる。

実施例3

第5図ないし第8図は、本発明の半導体装置の製造方法の工程を示す部分拡大断面図である。第5図において、p型半導体基板101上に選択酸化法を用いてフィールド酸化膜102を形成する。ゲート酸化膜103、ゲート電極104を形成し、イオン注入法によりn型拡散層105を形成する。第1層

し、シリコン酸化膜となり、第2層間絶縁膜123を形成する。第8図において、スルーホール124を開口し、第2アルミ配線125を形成する。

本発明による方法を用いると、第2層間絶縁膜123の膜厚が800nmでも、第2層間絶縁膜123中にクラックは全く生じない。また、第2層間絶縁膜123は回転塗布法を用いて形成しているため、第2層間絶縁膜123上面はなだらかな形状となっている。このため、第2アルミ配線125は全く断線を生じない。さらに、第2層間絶縁膜123中には溶剤が含まれていないため、第1アルミ配線108同士や、第1アルミ配線108と第2アルミ配線125の漏れ電流はなく、各アルミ配線の腐食も生じない。

本実施例においては、薄膜を形成する溶液としてシラノール化合物を用いたが、熱処理後絶縁性を示す他の無機、有機シリコン化合物を用いてもよい。

実施例4

第9図に、本発明による薄膜形成装置の一実施

例の部分拡大断面図を示す。図9において、ベッセル131内に円盤状の基板温度制御装置132が設置され、基板温度制御装置132は基板回転制御装置133によって自転回転を制御される。基板温度制御装置132上方のベッセル壁面には、溶液塗布装置134が設置され、基板温度制御装置132上に設置された基板135上に溶液を塗布できるようになっている。

第9図において、基板135を基板温度制御装置132上に設置し、温度を50〜100℃に制御する。基板回転制御装置133によって基板135、基板温度制御装置132を自転させ、溶液塗布装置134から基板135上に溶液を塗布する。次に、ベッセル131内に超臨界ガス136を流し、超臨界ガス136を基板135と接触させる。塗布した溶液中の有機物は、超臨界ガス136中に溶解し、溶液中の有機物は完全に除去される。次に、基板温度制御装置132によって基板135の温度を上昇させ、薄膜中の化学結合を形成する。

本発明による装置で薄膜形成や半導体装置の製

造を行うと、回転塗布法における溶液の滴下から溶媒除去後の熱処理まで全ての工程を一つの装置内で処理できるため、高品質の薄膜を迅速に歩留まり高く製造することができる。

(発明の効果)

本発明による方法を用いれば、膜中に不要な有機物や有機官能基を含まない高品質の無機薄膜を形成することができ、製品の歩留まりや信頼性を飛躍的に増大することができる。また、本発明による方法をスピノングラス(SOG)形成時に用いれば、超臨界ガスまたは液化ガスによる薄膜中の溶媒除去を行った後熱処理により化学結合を形成することができるため、クラックの発生を防ぐことができ、薄膜の厚膜化を達成することができる。また、本発明による装置でこの薄膜形成を行うと、全ての工程を一つの装置内で処理できるため、高品質の薄膜を迅速に安定して製造することができる。また、これらの方法及び、または装置を用いて半導体装置を製造すると、高歩留まり、高信頼性の半導体装置を製造することができ、そ

の実用的効果は大きい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明にかかる薄膜形成方法を用いた一実施例の工程における部分拡大断面図、第2図は回転塗布法を示す図、第3図は別の一実施例における部分拡大断面図、第4図は一実施例における熱処理における時間-温度曲線を示す図、第5図ないし第8図は本発明にかかる半導体装置の製造方法の一実施例の工程における部分拡大断面図、第9図は本発明にかかる薄膜形成装置の一実施例の部分拡大断面図、第10図は従来の回転塗布法を用いて製造した半導体装置の部分拡大断面図である。

1, 11…半導体基板、 2, 16…薄膜、
3, 13, 120, 131…ベッセル、 4, 14,
121, 132…基板温度制御装置、 5, 15,
122…超臨界二酸化炭素ガス、 10…スピ
ンコート、 12…シラノール化合物溶液、
101…p型半導体基板、 102…フィールド
酸化膜、 103…ゲート酸化膜、 104…ゲ

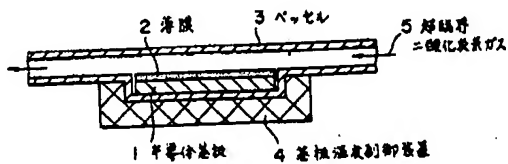
ート電極、 105…n型拡散層、 106…第
1層間絶縁膜、 107…コンタクトホール、
108…第1アルミ配線、 123…第2層間絶
縁膜、 124…スルーホール、 125…第2
アルミ配線、 133…基板回転制御装置、
134…溶液塗布装置、 135…基板、 136
…超臨界ガス。

特許出願人 松下電器産業株式会社

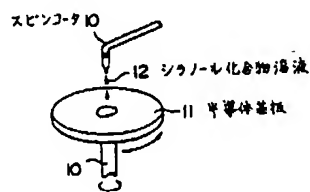
代理人 沢野恒



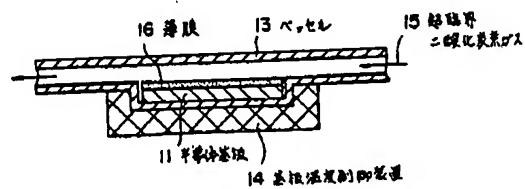
第 1 図



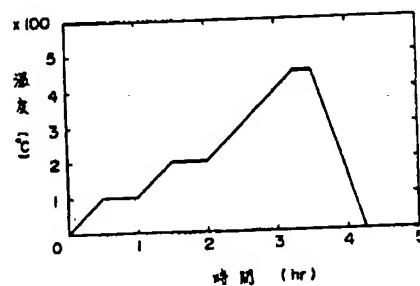
第 2 図



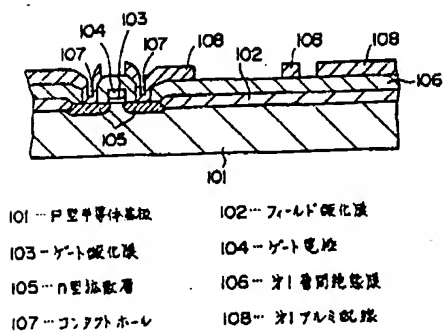
第 3 図



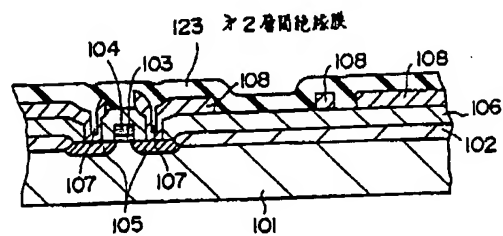
第 4 図



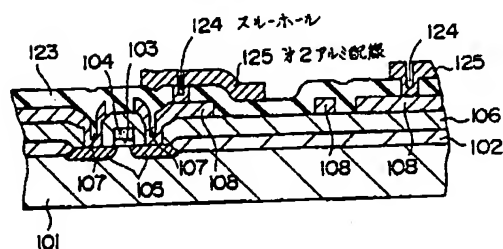
第 5 図



第 7 図



第 8 図



第 6 図

